

HELLMUT BREDERECK, FRANZ EFFENBERGER und ERIKA HENSELEIT

Säureamid-Reaktionen, XLVII¹⁾**Umsetzungen von *N*-Monoalkyl-form- und -acetamiden mit Dimethylsulfat – Synthesen von *N*-Monoalkyl-imidsäureestern und symmetrischen *N,N'*-Dialkyl-formamidinen²⁾**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 21. Januar 1965)

Bei der Umsetzung von Dimethylsulfat mit *N*-Monoalkyl-formamiden entstehen *N*-Monoalkyl-formimidiumsäure-methylester-methylsulfate und *N,N'*-Dialkyl-formamidinium-methylsulfate, mit *N*-Monoalkyl-acetamiden nur *N*-Monoalkyl-acetimidiumsäure-methylester-methylsulfate. — Aus den *N*-Monoalkyl-imidiumsäure-methylester-methylsulfaten lassen sich mit Triäthylamin die Imid-säure-methylester freisetzen und aus den symmetrischen *N,N'*-Dialkyl-formami-dinium-methylsulfaten mit Kaliumcarbonat und konz. Kalilauge die symme-trischen *N,N'*-Dialkyl-formamidine.

Im Anschluß an die Synthese der reaktionsfähigen *N,N*-Dialkyl-säureamid-Dialkyl-sulfat-Addukte³⁻⁵⁾ und deren Umsetzungen mit nucleophilen Partnern⁶⁻⁸⁾ beschreiben wir in der vorliegenden und nachfolgenden Mitteilung Darstellung und Reaktionen der entsprechenden *N*-monoalkyl-substituierten Addukte.

A. BÜHNER⁹⁾ hatte erstmals als *N*-monosubstituierte Säureamide Methylbenzamid und Acetanilid mit Dimethylsulfat umgesetzt und aus Acetanilid den „methylschwefelsauren Acetanilinomethyläther“ kristallin erhalten; dagegen ist das von ihm aus Methylbenzamid erhaltene Öl nach unseren Untersuchungen ein Gemisch verschiedener Verbindungen.

Die Bildung von „alkylschwefelsauren Salzen von Imidoäthern“ aus *N*-monosubstituierten oder unsubstituierten Amiden höherer Fettsäuren sowie aus Benzamid als z. Tl. kristalline, z. Tl. wachsartige bis ölige Stoffe wird in einem Patent beschrieben¹⁰⁾. Als Ausgangsprodukt für die Synthese von polyfunktionellen Lactim-aminen bzw. Polyamiden dienen das von P. SCHLACK¹¹⁾ aus ϵ -Caprolactam und Dimethylsulfat erhaltene Lactimester-methylsulfat und auch der freie Lactimester.

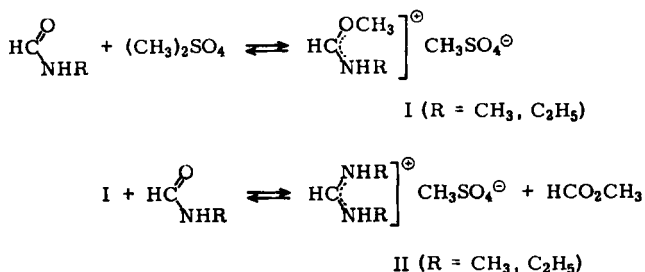
- 1) XLVI. Mittell.: H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, Chem. Ber. **98**, 1078 [1965].
- 2) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und E. HENSELEIT, Angew. Chem. **75**, 790 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 684 [1963].
- 3) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, Angew. Chem. **73**, 493 [1961].
- 4) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, Chem. Ber. **96**, 1350 [1963].
- 5) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und H. D. BEYERLIN, Chem. Ber. **97**, 3076 [1964].
- 6) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, Angew. Chem. **74**, 353 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 331 [1962].
- 7) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, Chem. Ber. **97**, 1403 [1963].
- 8) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und H. D. BEYERLIN, Chem. Ber. **97**, 3081 [1964].
- 9) Liebigs Ann. Chem. **333**, 289 [1904].
- 10) FARBWERKE HÖCHST AG (Erf. H. GRUSCHKE) Dtsch. Bundes-Pat. 921327, C. **1955**, 3282.
- 11) Amer. Pat. 2356622 [1944] (Erf. P. SCHLACK), C. A. **39**, 1420 [1945].

Dieselben Verbindungen beschrieben R. E. BENSON und TH. L. CAIRNS¹²⁾ bei ihren Umsetzungen von ϵ -Caprolactam mit Dimethylsulfat. In Gegenwart von überschüssigem Dimethylsulfat erhielten sie außerdem das *N*-Methyl-lactimester-methylsulfat bzw. das freie *N*-Methyl-caprolactam.

Ein weiteres Patent¹³⁾ beschreibt die Darstellung von „Iminoestern“ aus *N*-un- und *N*-monosubstituierten Carbonsäureamiden und Chlorameisensäureester als Zwischenprodukte für Weichmacher, Harze etc. *N*-Monoalkyl-formimidiumsäure-ester-hydrohalogenide werden nicht erwähnt.

Die Umsetzung von Formamid mit Dimethylsulfat führt bei höherer Temperatur und einem großen Formamid-Überschuß zu Trisformaminomethan¹⁴⁾, als Zwischenstufe treten dabei Formimidiumsäure-methylester-methylsulfat und Formamidinium-methylsulfat auf; Formimidiumsäure-methylester-methylsulfat konnte allerdings bisher noch nicht isoliert werden. *N,N*-Dimethyl-formamid bildet mit Dimethylsulfat (Molverhältnis 1:1) bereits bei Raumtemperatur das Addukt *N,N*-Dimethyl-formimidiumsäure-methylester-methylsulfat^{3,4)}.

Bei der Umsetzung von *N*-Methyl-formamid mit Dimethylsulfat im Molverhältnis 1:1 (Raumtemperatur) erhielten wir in exothermer Reaktion ein Öl, dessen Analyse auf ein Gemisch von *N*-Methyl-formimidiumsäure-methylester-methylsulfat (I, R = CH₃) und *N,N'*-Dimethyl-formamidinium-methylsulfat (II, R = CH₃) schließen läßt¹⁵⁾. Analog der Umsetzung von Formamid mit Dimethylsulfat läuft die Reaktion wie folgt ab:



Der hierbei entstehende Ameisensäure-methylester konnte nachgewiesen werden.

Die Weiterreaktion von I (R = CH₃) mit *N*-Methyl-formamid zu II (R = CH₃) unter Abspaltung von Methylformiat entspricht der von A. PINNER¹⁶⁾ beschriebenen Bildung von Formamidin-hydrochlorid bei mäßigem Erhitzen von Formimidiumsäure-ester-hydrochlorid. Mit der doppelten Menge Dimethylsulfat konnten wir nach 24stdg. Reaktion (Raumtemperatur) ausschließlich *N*-Monoalkyl-formimidiumsäure-methylester-methylsulfate (I, R = CH₃, C₂H₅) erhalten. Die Verbindungen sind farblose, wasserlösliche, hygroskopische Öle, die bei Feuchtigkeitsausschluß mehrere Wochen bei Raumtemperatur haltbar sind.

12) J. Amer. chem. Soc. 70, 2115 [1944]; Org. Syntheses 31, 72 [1951].

13) FARBENFABRIKEN BAYER (Erf. W. HECHELHAMMER) Dtsch. Bundes-Pat. 948973, C. A. 53, 6088 [1959].

14) H. BREDERECK, R. GOMPPER, H. REMPFER, K. KLEMM und H. KECK, Chem. Ber. 92, 329 [1959].

15) G. SIMCHEN, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1962.

16) Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 352 [1883].

Führten wir die Umsetzung mit der doppelten oder dreifachen Menge an *N*-Monoalkyl-formamid durch (3–3½stdg. Erhitzen auf 60–70°), so erhielten wir die *N,N'*-Dialkyl-formamidinium-methylsulfate (II, R = CH₃, C₂H₅) als ebenfalls wasserlösliche, hygroskopische und farblose Öle (Tab. 1).

Auch bei der Umsetzung mit einem großen Überschuß an *N*-Monoalkyl-formamid bleibt die Reaktion auf der Amidinstufe (II) stehen, eine weitergehende Umsetzung analog der Bildung von Trisformaminomethan aus Formamid und Dimethylsulfat erfolgt nicht.

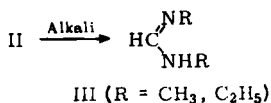
Die IR-Spektren von I und II unterscheiden sich nur wenig, so daß man spektroskopisch nicht auf die Zusammensetzung der erhaltenen Öle schließen kann und stets Analysen oder Brechungsindices heranziehen muß.

Tab. 1. *N*-Monoalkyl-formimidiumsäure-methylester-methylsulfate (I) und *N,N'*-Dialkyl-formamidinium-methylsulfate (II) aus *N*-Monoalkyl-formamiden und Dimethylsulfat

Mol- ver- hältnis	Reaktions- temp. (Stdn.)	Zusammensetzung an I bzw. II	<i>n</i> _D ²⁰	% Ausb.
<i>N</i> -Methyl-formamid: Dimethylsulfat				
1 : 1	30°	4	77% I 23% II	82 *)
1 : 2	20°	24	100% I	95
2 : 1	60°	3½	100% II	95
<i>N</i> -Äthyl-formamid: Dimethylsulfat				
1 : 1	20°	24	80% I 20% II	73 *)
1 : 2	20°	24	100% I	80
3 : 1	70°	3	100% II	95

*) Bez. auf die Summe der eingesetzten Mengen.

Die freien Basen *N,N'*-Dimethyl- und *N,N'*-Diäthyl-formamidin (III) erhielten wir aus den Hydromethylsulfaten II mit Kaliumcarbonat und konz. Kalilauge in 35- bzw. 20-proz. Ausbeute.



Damit liegt eine einfache Darstellungsmethode für diese Verbindungen aus *N*-Monoalkyl-formamid und Dimethylsulfat vor.

Einige *N,N'*-disubstituierte Form- und Acetamidinium-chloride hatte A. PINNER¹⁷⁾ aus Imidsäureester-hydrochloriden und primären Aminen nach mehrtägiger Reaktion bei Raumtemperatur erhalten. Aus *s*-Triazin und primären Aminen stellten CH. GRUNDMANN und A. KREUTZBERGER¹⁸⁾ einige höhere *N,N'*-Dialkyl- sowie *N,N'*-Diaryl-formamidine her.

Die Synthese von *N,N'*-Diaryl-amidinen aus Orthoestern und primären aromatischen Aminen ist seit langem bekannt¹⁹⁾ und von zahlreichen Autoren in bezug auf den Reaktionsme-

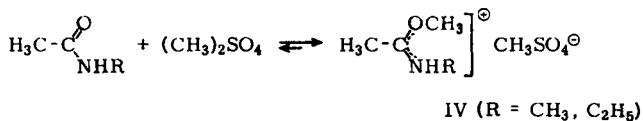
¹⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 1644 [1883]; J. W. CORNFORTH „Chemistry of Penicillin“, S. 815, Princeton Univ. Press 1949.

¹⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 6559 [1955].

¹⁹⁾ L. CLAISEN, Liebigs Ann. Chem. 287, 360 [1895]; R. WALTHER, J. prakt. Chem. 52, 429 [1895].

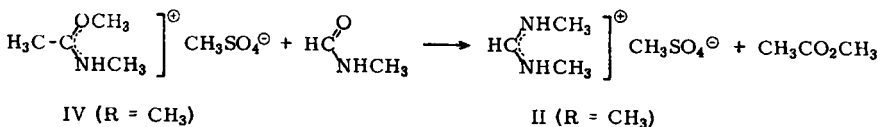
chanismus untersucht worden. Nach dem Erscheinen unserer vorläufigen Mitteilung²⁾ beschrieben E. C. TAYLOR und W. A. EHRHART²⁰⁾ die Darstellung von *N,N'*-Dialkylform- und -acetamiden aus Orthoestern und primären Alkylaminen und G. LEHMANN, E. SEEFLUTH und G. HILGETAG²¹⁾ die von höheren *N,N'*-Dialkyl-formamidinen aus Orthoester und höher siedenden aliphatischen Aminen in Anwesenheit katalytischer Mengen Borfluorid-Ätherat. Nach Abschluß unserer Untersuchungen erhielten wir Kenntnis von einer weiteren Synthese *N,N'*-dialkyl-substituierter Formamidine aus Cyanwasserstoff bzw. *N*-Dichlormethyl-formamidinium-chloriden und Aminen²²⁾.

Die Umsetzungen von *N*-Monoalkyl-acetamiden mit Dimethylsulfat im Molverhältnis 1:1 führten zu den *N*-Monoalkyl-acetimidiumsäure-methylester-methylsulfaten (IV), ebenfalls wasserlöslichen hygroskopischen Ölen. Dabei entstehen keine Amidine, auch nicht in Gegenwart von überschüssigem Amid.



Durch Erhitzen i. Vak. werden die Methylsulfate IV ab 140° langsam wieder in die Ausgangsverbindungen gespalten.

Bei der Umsetzung des *N*-Methyl-acetimidiumsäure-methylester-methylsulfates (IV, R = CH₃) mit der äquimolekularen Menge *N*-Methyl-formamid bei 120° entsteht ausschließlich *N,N'*-Dimethyl-formamidinium-methylsulfat, daneben konnten wir analog der Umsetzung von *N*-Methyl-formamid mit Dimethylsulfat (Molverhältnis 2:1) Essigsäure-methylester isolieren (s. o.).



Die bisher nicht bekannten freien Imidsäure-ester V (Tab. 2) konnten wir bei der Umsetzung der *N*-Monoalkyl-form- bzw. -acetimidiumsäure-methylester-methylsulfate mit der äquimolekularen Menge Triäthylamin oder Natriumcarbonat isolieren.

Tab. 2. *N*-Monoalkyl-form- bzw. -acetimidsäure-methylester (V) aus *N*-Monoalkyl-form- bzw. -acetimidiumsäure-methylester-methylsulfaten

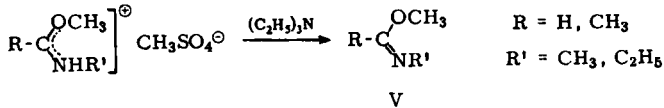
-imidsäure-methylester	n_D^{20}	Sdp. ₇₆₀
<i>N</i> -Methyl-form-	1.3875	47–49°
<i>N</i> -Äthyl-form-	1.3881	61–63°
<i>N</i> -Methyl-acet-	1.4018	77–78°
<i>N</i> -Äthyl-acet-	1.4025	92–93°

²⁰⁾ J. org. Chemistry **28**, 1108 [1963].

²¹⁾ Chem. Ber. **97**, 299 [1963].

²²⁾ BADISCHE ANILIN- & SODAFABRIK (Erf. M. SEEFELDER und W. JENTZSCH) Dtsch. Bundespat. 1154459, C. A. **60**, 2791 [1964]; W. JENTZSCH, Chem. Ber. **97**, 2755 [1964].

Es sind leicht flüchtige, farblose und schwach alkalisch reagierende Flüssigkeiten, die z. Tl. Kopfschmerzen verursachen, die Schleimhäute reizen und zu zeitweiliger Lähmung der Geruchsnerven führen (insbesondere der *N*-Methyl-formimid säure-methylester).



In Tab. 3 sind die $\nu_{\text{C}=\text{X}}$ -Frequenzen der *N*-Methylamide und der *N*-Methylimid säure-methylester sowie der *N*-Methylimididiums äure-methylester-methylsulfate wiedergegeben.

Tab. 3. $\nu_{\text{C}=\text{X}}$ -Frequenzen (X = O, N) der dargestellten Verbindungen (cm^{-1})

<i>N</i> -Methyl-formamid	1671	<i>N</i> -Methyl-acetamid	1645
<i>N</i> -Methyl-formimididiums äure-methylester-methylsulfat (I, R = CH ₃)	1695	<i>N</i> -Methyl-acetimididiums äure-methylester-methylsulfat (IV, R = CH ₃)	1680
<i>N</i> -Methyl-formimid säure-methylester (V, R = H, R' = CH ₃)	1675	<i>N</i> -Methyl-acetimididiums äure-methylester (V, R = R' = CH ₃)	1690

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeines: Zur Darstellung der Imidiums äure-ester-methylsulfate und Amidinium-methylsulfate müssen reine Ausgangssubstanzen und Lösungsmittel verwendet werden, da die anfallenden Verbindungen sich nicht destillieren lassen. Dabei lassen sich Abweichungen in den Analysenwerten nicht vermeiden.

N-Äthyl-formamid, *N*-Methyl- und *N*-Äthyl-acetamid wurden nach A. GALAT und G. ELION²³⁾ synthetisiert.

Umsetzungen von *N*-Methyl-formamid mit Dimethylsulfat

a) Gemisch von 77% *N*-Methyl-formimididiums äure-methylester-methylsulfat (I, R = CH₃) und 23% *N,N'*-Dimethyl-formamidinium-methylsulfat (II, R = CH₃): Zu 50.4 g (400 mMol) Dimethylsulfat läßt man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß innerhalb von einer Stde. 23.6 g (400 mMol) *N*-Methyl-formamid tropfen. Nach 4 Stdn. bei 30° wird mit 50 ccm Benzol, anschließend mit 30 ccm Äther ausgeschüttelt und i. Vak. bei Raumtemperatur getrocknet. Ausb. 61.0 g Gemisch (82%, bez. auf die Summe der eingesetzten Mengen). Die Analyse ist berechnet für I (R = CH₃) : II (R = CH₃) = 77 : 23.

Ber. C 25.97 H 6.11 N 9.29 Gef. C 26.55 H 6.90 N 9.18

b) *N*-Methyl-formimididiums äure-methylester-methylsulfat (I, R = CH₃): Zu 100.8 g (800 mMol) Dimethylsulfat läßt man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur innerhalb von 1 1/2 Stdn. 23.6 g (400 mMol) *N*-Methyl-formamid tropfen, rührt 5 Stdn. bei 20° (Wasserkühlung), läßt 18 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, schüttelt zweimal mit je 200 ccm und einmal mit 40 ccm Äther aus und entfernt die Ätherreste i. Vak. bei Raumtemp. Ausb. 70.0 g (95%) farbloses Öl, n_D^{20} 1.4513.

C₃H₈NO]CH₃SO₄ (185.2) Ber. C 25.94 H 5.99 N 7.57 Gef. C 25.14 H 5.48 N 7.93

c) *N,N'*-Dimethyl-formamidinium-methylsulfat (II, R = CH₃): 11.8 g (200 mMol) *N*-Methyl-formamid, 12.6 g (100 mMol) Dimethylsulfat und 30 ccm Benzol werden unter Feuch-

23) J. Amer. chem. Soc. 65, 1566 [1943].

tigkeitsausschluß 3 1/2 Stdn. auf 60° unter Rühren erhitzt. Die Benzolschicht wird abgetrennt, das zurückbleibende Öl zweimal mit je 30 ccm Benzol ausgeschüttelt und zur Entfernung der Benzolreste bei 60° i. Vak. getrocknet. Ausb. 17.5 g (95 %) farbloses Öl, n_D^{20} 1.4665.

$C_3H_9N_2]CH_3SO_4$ (184.2) Ber. C 26.08 H 6.57 N 15.21 Gef. C 25.72 H 6.97 N 15.11

Pikrat: 0.23 g (10 mg-Atom) Natrium werden in 30 ccm absol. Äthanol gelöst, die Lösung wird auf 0° gekühlt, anschließend gibt man unter Schütteln nacheinander 1.84 g (10 mMol) II ($R = CH_3$) und 2.23 g (10 mMol) Pikrinsäure zu. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und zweimal aus Wasser umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 167° (Lit.¹⁵): 167°).

Die abgetrennte Benzolschicht bei Herstellung von II ($R = CH_3$) wird über eine 25-cm-Einstichkolonne fraktioniert und die bis 35° übergende Fraktion (3 g) über eine Mikroapparatur destilliert. Ausb. 1.5 g Ameisensäure-methylester, Sdp.₇₆₀ 30–35° (Lit.²⁴): Sdp.₇₆₀ 31.8°).

Umsetzungen von *N*-Äthyl-formamid mit Dimethylsulfat

a) Gemisch von 80% *N*-Äthyl-formimidiumsäure-methylester-methylsulfat (I, $R = C_2H_5$) und 20% *N,N'*-Diäthyl-formamidinium-methylsulfat (II, $R = C_2H_5$): Aus 25.2 g (200 mMol) Dimethylsulfat, 14.6 g (200 mMol) *N*-Äthyl-formamid und 40 ccm Benzol bei 20° nach 24 Stdn., wie bei Umsetzung von *N*-Methyl-formamid unter a) beschrieben. Ausb. 29.0 g (73 %, bez. auf die Summe der eingesetzten Mengen), farbloses, wasserlösliches Öl. Die Analyse ist berechnet für I ($R = C_2H_5$) : II ($R = C_2H_5$) = 80 : 20.

Ber. C 30.65 H 6.78 N 8.21 Gef. C 29.32 H 6.68 N 8.52

b) *N*-Äthyl-formimidiumsäure-methylester-methylsulfat (I, $R = C_2H_5$): Aus 100.8 g (800 mMol) Dimethylsulfat und 29.2 g (400 mMol) *N*-Äthyl-formamid bei 20° nach 24 Stdn., wie bei Umsetzung von *N*-Methyl-formamid unter b) beschrieben. Ausb. 63.5 g (80 %) farbloses, wasserlösliches Öl, n_D^{20} 1.4525.

$C_4H_{10}NO]CH_3SO_4$ (199.2) Ber. C 30.14 H 6.58 N 7.03 Gef. C 29.05 H 6.06 N 7.41

c) *N,N'*-Diäthyl-formamidinium-methylsulfat (II, $R = C_2H_5$): Aus 21.9 g (300 mMol) *N*-Äthyl-formamid, 12.6 g (100 mMol) Dimethylsulfat nach 3stdg. Erhitzen auf 70° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß, dreimaligem Ausschütteln mit Äther und Entfernen der Ätherreste i. Vak. bei Raumtemp. Ausb. 20.0 g (95 %), farbloses Öl, n_D^{20} 1.4583.

$C_5H_{13}N_2]CH_3SO_4$ (212.3) Ber. C 33.95 H 7.60 N 13.20 Gef. C 32.79 H 6.97 N 12.89

Pikrat: Zu 30 ccm äthanol. Natriumäthylat-Lösung gibt man 1.0 g II ($R = C_2H_5$) und anschließend 1.3 g Pikrinsäure. Nach Stehenlassen bei 0° wird der gelbe Niederschlag abgesaugt und zweimal aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 123.5–124.5° (Lit.¹⁷): 123°).

N,N'-Dimethyl-formamidin (III, $R = CH_3$): 18.4 g (100 mMol) II ($R = CH_3$) werden mit 100 ccm Äther überschichtet, unter Eiskühlung mit 10 ccm Wasser versetzt und mit Kaliumcarbonat gesättigt. Anschließend gibt man 5.6 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Wasser zu, trennt nach kurzem Schütteln die äther. Schicht ab, extrahiert die zurückbleibende Lauge mit 50 ccm Äther, trocknet die Extrakte (20 Stdn.) über Kaliumcarbonat und destilliert den Äther langsam ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit (5 g) wird über eine Mikroapparatur fraktioniert (Ölbadtemp. 85°). Ausb. 2.5 g (35 %), Sdp.₁₃ 55–58°, n_D^{20} 1.4890 (Lit.²²): Sdp.₁₂ 50–53°).

Pikrat: Schmp. und Misch-Schmp. 167° (Lit.¹⁵): 167°).

N,N'-Diäthyl-formamidin (III, $R = C_2H_5$): Aus 21.2 g (100 mMol) II ($R = C_2H_5$), 5.6 g (100 mMol) Kaliumhydroxyd in 15 ccm Wasser, Kaliumcarbonat und Äther, wie vorstehend beschrieben; Ausb. 2.0 g (20 %), Sdp.₁₄ 57–65°, n_D^{20} 1.4770 (Lit.¹⁷): Sdp.₁₂ 56–60°).

²⁴) S. YOUNG und G. L. THOMAS, J. chem. Soc. [London] 63, 1196 [1893].

N-Methyl-acetimidiümsäure-methylester-methylsulfat (*IV*, $R = CH_3$): 25.5 g (350 mMol) *N*-Methyl-acetamid und 44.1 g (350 mMol) Dimethylsulfat werden unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. auf 60° erhitzt. Das ölige Reaktionsprodukt wird mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, die verbliebenen Ätherreste werden bei Raumtemp. i. Vak. entfernt. Ausb. 65.0 g (94%) farbloses Öl, n_D^{20} 1.4561.

$C_4H_{10}NO]CH_3SO_4$ (199.2) Ber. C 30.14 H 6.58 N 7.03 Gef. C 30.22 H 6.77 N 7.73

N-Äthyl-acetimidiümsäure-methylester-methylsulfat (*IV*, $R = C_2H_5$): Aus 8.7 g (100 mMol) *N*-Äthyl-acetamid und 12.6 g (100 mMol) Dimethylsulfat nach 1 $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 100° unter Feuchtigkeitsausschluß und Aufarbeiten wie vorstehend. Ausb. 20.3 g (95%) farbloses Öl, n_D^{20} 1.4568.

$C_5H_{12}NO]CH_3SO_4$ (213.2) Ber. C 33.80 H 7.10 N 6.58 Gef. C 31.96 H 6.93 N 7.17

Zersetzung von *IV* ($R = C_2H_5$): 18.0 g *IV* ($R = C_2H_5$) werden in einer kleinen Destillationsapparatur i. Vak. (Wasserstrahlpumpe) erhitzt. Ab 140° beginnt Zersetzung. Bei 160–170° (Badtemp.) gehen 12.5 g einer leicht beweglichen Flüssigkeit über (Sdp.₁₂ 73–83°), die nach 14stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. ein viskoses Öl bildet (n_D^{20} 1.4392). Den gleichen Brechungsindex hat ein Gemisch aus gleichen Teilen *N*-Äthyl-acetamid und Dimethylsulfat nach 14stdg. Stehenlassen bei Raumtemp.

Umsetzung von *N*-Methyl-acetimidiümsäure-methylester-methylsulfat (*IV*, $R = CH_3$) mit *N*-Methyl-formamid

N,N'-Dimethyl-formamidinium-methylsulfat (*II*, $R = CH_3$) und Essigsäure-methylester: 40.0 g (200 mMol) *IV* ($R = CH_3$) und 11.8 g (200 mMol) *N*-Methyl-formamid werden in einem Dreihalskolben mit aufgesetzter Destillationsapparatur unter Röhren und Feuchtigkeitsausschluß 4 Stdn. auf 120° erhitzt. Der Kühler der Destillationsapparatur wird hierbei mit Kühlsole, die Vorlage mit CO₂/Methanol gekühlt. In der Vorlage werden 8.3 g (58%) Essigsäure-methylester aufgefangen, Sdp.₇₆₀ 47–55°, und über eine Mikroapparatur destilliert. Sdp.₇₆₀ 49–55° (Lit.²⁴): Sdp.₇₆₀ 57.3°).

Das Reaktionsgemisch im Dreihalskolben wird nach Ausschütteln mit Benzol getrocknet, Ausb. 38.0 g, n_D^{20} 1.4612. Hiervon werden 1.8 g mit überschüss. Lithiumpikrat-Lösung versetzt, der kristalline Niederschlag wird aus wäbr. Äthanol umkristallisiert und getrocknet. Ausb. 1.3 g (entspr. 43%) *N,N'*-Dimethyl-formamidinium-pikrat, Schmp. und Misch-Schmp. 162–164° (Lit.¹⁵): 167°).

N-Methyl-formimidäure-methylester (*V*, $R = H$, $R' = CH_3$): Zu der Suspension von 37.0 g (200 Mol) *I* ($R = CH_3$) in 100 ccm Benzol läßt man unter Röhren bei 20° innerhalb von 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. 19.2 g (190 mMol) Triäthylamin tropfen und destilliert anschließend unter kräftigem Röhren bei 110° (Ölbad-Temp.). Das Destillat wird dreimal über eine 25-cm-Einstichkolonne fraktioniert unter Kühlung der Vorlagen. Rohausb. 7.5 g (51%), Sdp.₇₆₀ 48–54°. Die Analysenprobe wird in einer Mikroapparatur nochmals fraktioniert, Sdp.₇₆₀ 47–49°, n_D^{20} 1.3875.

C_3H_7NO (73.1) Ber. C 49.29 H 9.65 Gef. C 48.74 H 9.69

N-Methyl-formimidäure-methylester-pikrat²⁵): Zu der auf –10° gekühlten Lösung von 1.34 g (6 mMol) Pikrinsäure in 50 ccm absol. Benzol und 50 ccm absol. Äther läßt man unter Röhren und Kühlen eine Lösung von 0.364 g (5 mMol) *V* ($R = H$, $R' = CH_3$) zutropfen. Dabei setzte sofort eine starke Trübung ein, nach 30 Min. bildete sich ein viskoses Öl, das nach 14stdg. Stehenlassen im Kühlschrank durchkristallisierte. Die Kristalle werden abfiltriert, mit 50 ccm Benzol digeriert und i. Vak. bei 30° über Calciumchlorid/Paraffin getrocknet. Ausb. 1.3 g (86%), Schmp. 70–76° (unscharf). Die Schmelze wird sofort wieder fest, bei 110° Zers. unter Gasentwicklung.

$C_3H_8NO]C_6H_2N_3O_7$ (302.2) Ber. C 35.77 H 3.34 N 18.54 Gef. C 35.49 H 3.45 N 18.78

²⁵) Nachtrag bei der Korr. (eingegangen am 24. 6. 65).

N-Äthyl-formimidsäure-methylester (V , $R = H$, $R' = C_2H_5$): Aus 40.0 g (200 mMol) I ($R = C_2H_5$) in 100 ccm Toluol und 19.2 g (190 mMol) Triäthylamin, wie vorstehend beschrieben. Nach zweimaligem Fraktionieren des Destillates über eine 40-cm-Einstichkolonne Rohausb. 8.0 g (46%), Sdp.₇₆₀ 60–62°. Die Analysenprobe wird in einer Mikroapparatur nochmals fraktioniert, Sdp.₇₆₀ 61–63°, n_D^{20} 1.3881. Da der C-Wert um 1.6%, der N-Wert um 3.8% zu tief war, wurde das Pikrat hergestellt.

N-Äthyl-formimidiumsäure-methylester-pikrat²⁵): Unter Rühren und Kühlen (Trockeneis/Methanol) läßt man zu der Lösung von 0.345 g (5.5 mMol) V ($R = H$, $R' = C_2H_5$) in 10 ccm absol. Benzol eine Lösung von 1.35 g (6 mMol) Pikrinsäure in 100 ccm absol. Benzol zutropfen, gibt einige Impfkristalle zu, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht mit absol. Benzol, anschließend mit absol. Äther und trocknet i. Vak. bei 40° über Calciumchlorid/Paraffin. Ausb. 1.25 g (80%), Schmp. 101–103°.

$C_4H_{10}NO[C_6H_2N_3O_7]$ (316.2) Ber. C 37.98 H 3.83 N 17.72 Gef. C 38.35 H 3.89 N 18.01

N-Methyl-acetimidiumsäure-methylester (V , $R = R' = CH_3$): Zu 20.0 g (100 mMol) IV ($R = CH_3$), mit 200 ccm Äther überschichtet, gibt man unter Rühren und Eiskühlung 12.0 g (110 mMol) Natriumcarbonat als 30-proz. wäßr. Lösung. Anschließend wird die äther. Schicht abgetrennt, die wäßr. Phase zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die Extrakte werden über Kaliumcarbonat und anschließend über Kaliumhydroxyd getrocknet (24 Stdn.). Der Äther wird über eine 40-cm-Einstichkolonne abdestilliert. Rohausb. 6.0 g (69%). Die Analysenprobe wird zweimal in einer Mikroapparatur fraktioniert. Sdp.₇₆₀ 77–78°, n_D^{20} 1.4018.

C_4H_9NO (87.1) Ber. C 55.14 H 10.42 N 16.08 Gef. C 55.49 H 10.92 N 16.33

N-Methyl-acetimidiumsäure-methylester-pikrat²⁵): Aus 0.8 g (9.2 mMol) V ($R = R' = CH_3$) und 1.9 g (8.3 mMol) Pikrinsäure in absol. Benzol wie bei der Herstellung von *N*-Äthyl-formimidiumsäure-methylester-pikrat beschrieben. Das Pikrat fällt sofort aus (Rohausb. 2.6 g, Schmp. 110–120°), wird aus absol. Aceton/absol. Benzol umgefällt (unter Kühlung) und i. Vak. bei 60° über Calciumchlorid/Paraffin getrocknet. Schmp. 118–120°.

$C_4H_{10}NO[C_6H_2N_3O_7]$ (316.2) Ber. C 37.98 H 3.83 N 17.72 Gef. C 38.00 H 3.84 N 17.97

N-Äthyl-acetimidiumsäure-methylester (V , $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$): Aus 21.0 g (100 mMol) IV ($R = C_2H_5$) und 12.0 g (110 mMol) Natriumcarbonat als 30-proz. wäßr. Lösung, wie vorstehend beschrieben. Rohausb. 7.0 g (69%). Reinausb. 2.5 g (25%) nach Fraktionieren in einer Mikroapparatur, Sdp.₇₆₀ 92–93°, n_D^{20} 1.4025.

$C_5H_{11}NO$ (101.1) Ber. C 59.37 H 10.96 N 13.85 Gef. C 59.50 H 10.74 N 13.47

[20/65]